



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 30 666 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 30 666.7  
⑳ Anmeldetag: 17. 7. 97  
㉔ Offenlegungstag: 21. 1. 99

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 G 18/78**  
C 08 G 18/79  
C 08 G 18/42  
C 08 G 18/38  
C 08 G 18/80  
C 09 D 175/00  
C 09 D 5/46  
C 09 D 5/03  
C 07 C 263/18  
C 07 C 275/46  
C 07 D 211/58  
C 07 D 229/00

DE 197 30 666 A 1

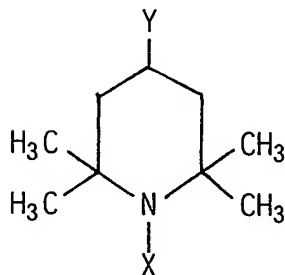
// C09K 15/30, C07D 223/10, 211/46

⑦1 Anmelder:  
Hüls AG, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:  
Gras, Rainer, Dr., 44879 Bochum, DE

⑤4 Uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebauten UV-Stabilisatoren

⑤7 Die Erfindung betrifft uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator, bestehend aus Polyadditionsverbindungen auf Basis von (1) Diisocyanat-Uretidion oder Diisocyanat-Uretidion-Gemischen, (2) Polyolen und/oder primär/sekundären bzw. diskundären Diaminen, gegebenenfalls partiell oder total irreversibel oder reversible blockierten NCO-Gruppen und (3) einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat der Formel



in der X für H oder CH<sub>3</sub> und Y für OH, NH<sub>2</sub> oder NH(CH<sub>3</sub>) steht, wobei die Mengen der Reaktanten (1), (2) und (3) so gewählt werden, daß die uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate 1 bis 30 Gew.-% des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivates (3) enthalten. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Verstellung der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate sowie deren Verwendung.

DE 197 30 666 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Polyurethan(PUR)-Kunststoffen, insbesondere in PUR-Lacksystemen, ganz bevorzugt zur Herstellung von PUR-Pulverlacken, und die damit hergestellten Beschichtungen mit sehr guter Wetter- und UV-Stabilität.

Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate werden zur Herstellung von lagerstabilen, in der Hitze härtbaren Einkomponenten(1K)-PUR-Einbrennsystemen verwendet und haben in den letzten Jahren immer größere Bedeutung erlangt. Die uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate weisen als Vernetzer in der PUR-Chemie vielfältige Vorteile auf. In Abhängigkeit von den Endgruppen (freien Gruppen) der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate, wie Isocyanat-, Hydroxyl-, Aminogruppen, irreversibel oder reversibel blockierte Isocyanatgruppen, können absplittfreie oder absplittarme, ökonomisch wie ökologisch bedeutungsvolle PUR-Pulverlacke hergestellt werden. Sie haben sich aufgrund ihrer hervorragenden Materialeigenschaften ein weites Einsatzfeld erobert. Die Beschichtungen zeichnen sich durch hohe Härte, Flexibilität und Chemikalienresistenz aus. Der Glanz kann von hochglänzend bis matt eingestellt werden. In der Hauptsache sind diese Eigenschaften der PUR-Pulverlacke in den DE-OSS 30 30 539, 30 30 572, 30 30 588, 44 06 444, 195 05 566, 195 46 750, 195 47 878 und 195 49 029 beschrieben.

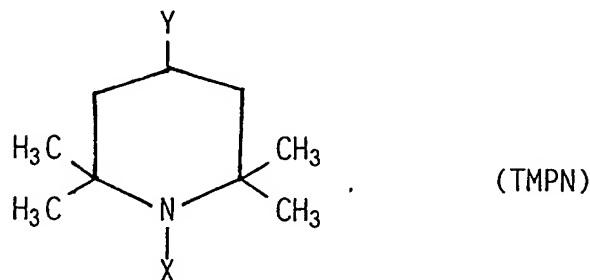
Bevorzugte Diisocyanate für die in der Hitze härtbaren pulverförmigen Massen sind (cyclo)aliphatische Diisocyanate, und zwar wegen ihres ausgezeichneten Alterungsverhaltens im Vergleich zu aromatischen Diisocyanaten, welche insbesondere den Nachteil des Vergilbens beim Einbrennen und Altern aufweisen. Als PUR-Pulverhärter haben sich neben den reversibel blockierten Isocyanat-Polyol-Addukten auch die uretdiongruppenhaltigen Polyol-Addukte – hauptsächlich auf Isophorondiisocyanat(IPDI)-Basis – durchgesetzt. Der Grund hierfür liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in der unterschiedlichen Reaktivität der beiden NCO-Gruppen im IPDI bzw. IPDI-Uretidion, die eine gezielte Adduktbildung ermöglichen. Eine enge Molgewichtsverteilung des Härters ist Voraussetzung für einen guten Verlauf des ausgehärteten Pulverlackes.

IPDI-Uretidion ist bei Raumtemperatur ein hochviskoses, zähes Produkt und in dieser Form für den Einsatz im Pulverlacksektor nicht geeignet. Zur Überführung in eine > 70°C schmelzbare, für den Pulverlack verwendbare Form wird IPDI-Uretidion, z. B. mit einem Polyol einer Polyadditionsreaktion unterworfen. Für die Kettenverlängerung eignen sich alle in den genannten DE-OSS beschriebenen Diole, Triole, Tetrole, lineare wie verzweigte Polyesterpolyole und alle Gemische aus di- und höherfunktionellen Polyolen.

Die mit diesen Härtern hergestellten PUR-Pulverlacke müssen gegen Abbau durch Sonneneinstrahlung stabilisiert werden. Als Stabilisatoren werden die bekannten UV-Stabilisatoren auf Benzotriazol-Basis (z. B. Tinuvin® 326) bzw. auf Basis von stark sterisch gehinderten Aminen (z. B. Tinuvin® 770) eingesetzt. Nachteilig bei den mit diesen UV-Stabilisatoren stabilisierten PUR-Pulverbeschichtungen ist die begrenzte Lebensdauer des UV-Stabilisators, der mit der Zeit an die Oberfläche "auswandert" und dort "vernichtet" wird.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate zur Verfügung zu stellen, mit denen man ohne Zusatz eines UV-Stabilisators permanent stabilisierte PUR-Lacke und insbesondere PUR-Pulverlackbeschichtungen herstellen kann. Diese Aufgabe konnte durch Bereitstellung von urethan- und/oder biuret- und/oder harnstoffgruppenhaltigen und gegebenenfalls isocyanatgruppenhaltigen Diisocyanat-Uretidion-Polyadditionsverbindungen gelöst werden, die einen oder mehrere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinreste enthalten, die durch eine Additionsreaktion zwischen einer Uretidiongruppe und bzw. oder einer freien Isocyanatgruppe und einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat eingeführt wurden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher als Vernetzer geeignete uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit einem eingebauten UV-Stabilisator, bestehend aus einer Polyadditionsverbindung aus (1) einem Diisocyanat-Uretidion oder einem Diisocyanat-Uretidion-Gemisch und (2) Polyolen und/oder primär/sekundären bzw. diskundären Diaminen, gegebenenfalls partiell oder total irreversibel oder reversibel blockierten NCO-Gruppen und (3) einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivat der Formel



in der X für H oder CH<sub>3</sub> und Y für OH, NH<sub>2</sub> oder NH(CH<sub>3</sub>) steht, wobei die Mengen der Reaktanten (1), (2) und (3) so gewählt werden, daß die uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere 3 bis 20 Gew.-% des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivats enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten mit einem eingebauten UV-Stabilisator, bei dem man (1) ein Diisocyanat-Uretidion oder ein Diisocyanat-Uretidion-Gemisch mit (2) einem Polyol und/oder Diamin und gegebenenfalls (4) einem irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmittel und (3) einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat der obigen Formel umsetzt. Ausführungsformen dieses Verfahrens werden in der Folge beschrieben.

Gegenstand der ist Erfindung sind ferner härtbare PUR-Kunststoffmassen und insbesondere PUR-Pulverlacke, die mindestens ein erfindungsgemäßes uretdiongruppenhaltiges Polyisocyanat enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich die gehärteten härtbaren Kunststoffmassen und insbesondere die gehärteten härtbaren PUR-Pulverlacke.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Diisocyanat-Uretdione (1) werden aus Diisocyanaten nach bekannten Methoden erhalten, und prinzipiell sind alle Diisocyanate einsetzbar. Bevorzugte Uretdione stammen jedoch aus der Gruppe Hexamethyldiisocyanat-1,6 (HDI), 2-Methylpentamethyldiisocyanat-1,5 (DI 51), 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethyldiisocyanat-1,6 und Isophorondiisocyanat (IPDI), wobei diese allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt wird das Uretdion des IPDI verwendet.

Das isocyanaturfreie IPDI-Uretdion ist bei Raumtemperatur hochviskos und hat eine Viskosität von  $> 10^6$  mPa · s; bei 60°C liegt die Viskosität bei  $13 \cdot 10^3$  mPa · s. Der freie NCO-Gehalt liegt zwischen 16,8 und 18,5 Gew.-%, d. h., daß mehr oder minder hohe Anteile an Polyuretdion des IPDI im Reaktionsgemisch vorliegen müssen. Der Monomergehalt liegt bei 1 Gew.-%, der Gesamt-NCO-Gehalt des Reaktionsproduktes nach dem Erhitzen auf 180 bis 200°C beträgt 37,4 bis 37,8 Gew.-%.

Während der Dimerisierung von aliphatischen Diisocyanaten bei an sich bekannten Verfahren und Katalysatoren bildet sich als Nebenprodukt Isocyanurat in unterschiedlichen Mengen, so daß die NCO-Funktionalität der eingesetzten isocyanurathaltigen aliphatischen Diisocyanat-Uretdione (1)  $> 2$  bis 2,5 beträgt. Es war daher sehr überraschend, daß derartige isocyanurathaltige Diisocyanat-Uretdione (1) zur Synthese der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyadditionsverbindungen, insbesondere mit einer Funktionalität von  $> 2$  bis  $< 6$  eingesetzt werden können, ohne daß Gelierung eintritt.

Zu den erfindungsgemäß verwendeten Polyolen (2) zählen alle, die in der Polyurethanchemie üblicherweise eingesetzt werden und in den oben genannten DE-OSS beschrieben sind.

Die im Sinne dieser Anmeldung eingesetzten Diamine (2) sind vorzugsweise die in den deutschen Patentanmeldungen P 195 46 750.7 und P 196 37 377.8 beschriebenen primär/sekundären oder diskundären Amine.

Anstelle von (2) Polyol/Diamin kann man auch Wasser so einsetzen, daß auf (n+1) mol Diisocyanat-Uretdion n mol Wasser entfallen und dabei n = 1 bis 5 bedeutet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator mit reversibel und/oder irreversibel blockierten linearen und/oder verzweigten Uretdion-Polyadditionsverbindungen sowie mit in der PUR-Chemie bekannten Vernetzern, wie reversibel blockierte, Isocyanatgruppen enthaltende Isocyanurate, Biurete, Allophanate, Urethane (lineare und/oder verzweigt), Harnstoffe und Carbodiimide.

In manchen Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die freien NCO-Gruppen der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate partiell oder total, irreversibel oder reversibel so zu blockieren, daß der freie NCO-Gehalt  $< 3$  Gew.-%, bevorzugt  $< 2$  Gew.-%, insbesondere  $< 1$  Gew.-% beträgt. Als Blockierungsmittel kommen in Frage: Caprolactam; Oxime, wie Acetonoxim und Methylthylketoxim; und 1,2,4-Triazol als reversible und Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Butanol und 2-Ethylhexanol oder sekundäre Amine, wie Dibutylamin, als irreversible Blockierungsmittel.

Als Reaktionspartner (3) bei der Herstellung der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate haben sich 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, wie 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin und/oder 4-Methylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin, 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 4-Hydroxy-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin als geeignet erwiesen. Die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate (3) sind bekannte Stoffe und z. T. im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator können sowohl im Lösemittel als auch lösemittelfrei diskontinuierlich oder kontinuierlich hergestellt werden. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in zwei Stufen. Zunächst wird in der 1. Stufe die uretdiongruppenhaltige Polyadditionsverbindung im Sinne der oben genannten DE-OSS hergestellt, d. h. aus dem Diisocyanat-Uretdion (1) und dem Polyol und/oder Kettenverlängerer oder Diamin (2) und gegebenenfalls einem irreversiblen oder reversiblen Blockierungsmittel (4) die Uretdion-Polyadditionsverbindung hergestellt, die gegebenenfalls mit einem reversibel blockierten uretdiongruppenfreien Polyisocyanat gemischt wird, und in der 2. Stufe mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat (3) umgesetzt wird.

Die Umsetzung im Lösemittel erfolgt in der 1. Stufe im allgemeinen zwischen 50 und 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 90°C. Die 2. Stufe, die Aminaddition, wird zweckmäßig unter schonenden Bedingungen zwischen Raumtemperatur und 50°C durchgeführt. Nach jeweils 30 bis 180 min sind die Reaktionen beendet. Das Lösemittel wird anschließend entfernt. Dafür geeignet sind z. B. Abdampfschnecken, Filmtruder oder Sprührockner.

Geeignete Lösemittel sind u. a. Toluol oder andere aromatische bzw. aliphatische Kohlenwasserstoffe: Essigsäureester, wie Ethyl- oder Butylacetat; sowie Ketone, wie Aceton, Methylthylketon oder Methylisobutylketon, sowie beliebige Mischungen dieser und anderer inerter Lösemittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die lösemittelfreie und kontinuierliche Herstellung der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator in einem Ein- oder Mehrschneckenextruder oder ähnlichen Apparaten mit Knet- und Förderwirkung. Insbesondere in einem Zwiwellenextruder. Die Herstellung des uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanats erfolgt in bekannter Weise, die Dosierung des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivats erfolgt in den Gehäusen 8 bis 10 des Zwiwellenextruders. Selbstverständlich können den Produktströmen Polyol- bzw. Isocyanatkomponente die in der PUR-Chemie üblichen Lackzuschlagstoffe, wie Verlaufsmittel oder Katalysatoren, zugesetzt werden.

Sowohl bei der lösemittelfreien Herstellung als auch bei dem Verfahren unter Verwendung eines Lösemittels können zur Beschleunigung der Additionsreaktion die in der PUR-Chemie üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-oktoat oder Zinn(II)-maleinat, in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Gew.-% verwendet werden.

Neben den Uretdiongruppen können die Polyisocyanate nach der Erfindung auch Urethan- und/oder Harnstoff- und/oder Biuret- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator, allein oder im Gemisch mit Vernetzern ohne eingebauten UV-Stabilisator, wie reversibel und/oder irreversibel blockierte lineare und/oder verzweigte Uretdion-Polyadditionsverbindungen.

gen, reversibel blockierte Isocyanurate, Bierete, Allophanate, Urethane (linear und/oder verzweigt), Harnstoffe und Carbodiimide, zur Herstellung von permanent stabilisierten Kunststoffen, bevorzugt Polyurethan-Kunststoffen, insbesondere in Kombination mit hydroxylgruppenhaltigen Polymeren und/oder in der PUR-Chemie üblichen Zuschlag- und Hilfsstoffen zur Herstellung von permanent stabilisierten PUR-Lacksystemen, bevorzugt PUR-Pulverlacken sowie die

danach erhaltenen Beschichtungen.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend härtbare PUR-Kunststoffmassen, insbesondere PUR-Pulverlacke, die die erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind schließlich auch die durch Härtung dieser härtbaren PUR-Kunststoffmassen bzw. PUR-Pulverlacke entstehenden PUR-Kunststoffe bzw. PUR-Beschichtungen.

In der Hitze härtbare PUR-Pulverlacke auf der Basis der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate und OH-Gruppen aufweisender Polymerer können z. B. die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- a) 100 Gew.-T. OH-gruppenhaltiges Polymer
- b) 10–90 Gew.-T. uretdiongruppenhaltiges Polyisocyanat
- c) 0–160 Gew.-T. Pigmente
- d) 0–200 Gew.-T. übliche Füllstoffe
- e) 0–5 Gew.-T. Katalysator
- f) 0,5–5 Gew.-T. Verlaufsmittel

Der Bestandteil (a) kann im Prinzip jedes mehr als 2 OH-Gruppen enthaltende Polymer sein, das mindestens bei 70°C schmilzt. Hierbei handelt es sich um Polyetherpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyurethanpolyole, hydroxylierte Acrylharze usw., deren OH-Gruppen für die Vernetzung mit den erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten mit eingebautem UV-Stabilisator bestimmt sind. Besonders bevorzugt sind unter den zahlreichen Möglichkeiten für Hydroxylgruppen tragende Polymere im Rahmen der Erfindung Polyesterpolyole. Solche Polyesterpolyole müssen ein Molekulargewicht zwischen 1.000 und 3.000, vorzugsweise zwischen 1.500 und 2.500, und eine OH-Zahl von 30 bis 240 mg KOH/g haben. Geeignete Polyesterpolyole werden z. B. in den DE-OSS 19 57 483, 25 42 191, 30 04 876 und 31 43 060 beschrieben.

Um die Geliergeschwindigkeit der hitzehärtbaren Pulverlacke zu erhöhen, kann man Katalysatoren zusetzen. Als solche verwendet man Organozinnverbindungen, wie Dibutylzinn dilaurat (DBTL), Zinn(II)-oktoat, Dibutylzinn(II)-maleinat usw. Die Menge an zugesetztem Katalysator beträgt 0,1 bis 5 Gew.-T. auf 100 Gew.-T. des Hydroxylgruppen tragenden Polymers.

Das erfindungsgemäße uretdiongruppenhaltige Polyisocyanat wird für die Herstellung von PUR-Pulverlacken mit dem geeigneten hydroxylgruppenhaltigen Polymer und gegebenenfalls Katalysatoren sowie Pigmenten und üblichen Hilfsmitteln, wie Füllstoffen und Verlaufsmitteln, z. B. Siliconöl, Acrylatharzen, gemischt und in der Schmelze homogenisiert. Dies kann in geeigneten Aggregaten, wie beheizbaren Knetern, vorzugsweise jedoch durch Extrudieren erfolgen, wobei Temperaturobergrenzen von 130 bis 140°C nicht überschritten werden sollten. Die extrudierte Masse wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur und nach geeigneter Zerkleinerung zum sprühfertigen Pulver vermahlen. Das Auftragen des sprühfertigen Pulvers auf geeignete Substrate kann nach den bekannten Verfahren, wie elektrostatisches Pulversprühen, Wirbelsintern oder elektrostatisches Wirbelsintern, erfolgen. Nach dem Pulverauftrag werden die beschichteten Werkstücke zur Aushärtung 60 bis 4 min auf eine Temperatur von 150 bis 220°C, vorzugsweise 30 bis 6 min bei 160 bis 220°C erhitzt.

Die Beschichtungen aus den erfindungsgemäßen PUR-Pulverlacken zeichnen sich durch hervorragende Witterungs- und sehr gute Lichtbeständigkeit aus.

#### Experimenteller Teil

Herstellung der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator

#### Verwendete Ausgangsstoffe

#### Diisocyanat-Uretdione (1)

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate wurden die folgenden, nach bekannten Verfahren hergestellten Diisocyanat-Uretdione verwendet:

## IPDI-Uretdion (IPDI-UD)

NCO frei 16,8 bis 18,5 Gew.-%  
 NCO gesamt 37,4 bis 37,8 Gew.-%

## DI 51-Uretdion (DI 51-UD)

NCO frei 20,1 bis 21,2 Gew.-%  
 NCO gesamt 43,7 bis 44,9 Gew.-%

## HDI-Uretdion (Desmodur®N 3400)

NCO frei 20,9 bis 22,1 Gew.-%  
 NCO gesamt 35,6 bis 36,6 Gew.-%

## Polyole (2)

Die erfindungsgemäß verwendeten linearen und verzweigten Kettenverlängerer können polymere oder monomere Polyole mit einer Funktionalität von 2, 3 oder höher sein. Die verwendeten polymeren Polyolkettenverlängerer sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Polyol-Kettenverlängerer (Funktionalität: F = 2)				
Bez. in den Bspn.	Ausgangskomponenten in mol		Kenndaten	
	Adipinsäure	Neopentylglykol	OH-Zahl [mg KOH/g]	Viskosität 25°C [mPa·s]
K2E	1	2	335 ± 15	ca. 1.500
K2L	Polycaprolactone Fa. Interlox - Capa <sup>(R)</sup> 200		216	Schmelzbereich 18 - 23°C
Polyol-Kettenverlängerer (Funktionalität: F ≥ 3)				
K3L1	Polycaprolactone Fa. Interlox - Capa <sup>(R)</sup> 305		305 - 320	1.350
K3L2	Polycaprolactone Fa. Interlox - Capa <sup>(R)</sup> 316		210 - 220	2.300

An monomeren Polyolen wurden verwendet:

Butandiol-1,4 (B-1,4)  
 Pentandiol-1,5 (P-1,5)  
 Ethylenglykol (E)

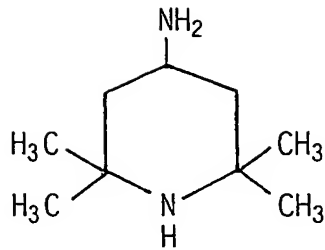
## Diamin (2)

Als diskundäres Diamin (2) wurde beispielhaft im Sinne der Anmeldung das 1,1,6,6-Tetraisopropyl-2,5-diazahehexan (abgekürzt "sek.A") verwendet.

## 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate (3)

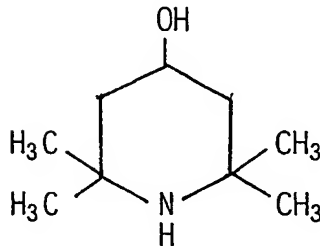
Die erfindungsgemäß verwendeten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine waren

(TAD)



und

(TAA-ol)



Blockierungsmittel (4)

Es wurden eingesetzt:

ε-Caprolactam (CL)  
 Dibutylamin (DBA)  
 2-Ethylhexanol (EHL)

## I. Herstellung der erfindungsgemäßen OH-terminierten Verfahrensprodukte

## Allgemeine Herstellungsvorschriften

## I.1 Aus Lösemittel

Die Polyolkomponente (2) – gemäß den deutschen Patentanmeldungen P 44 06 444.6, P 195 47 878.9 und P 196 33 218.4 – und der Katalysator (0,03 bis 0,5 Gew.-% DBTL) werden, gelöst in Lösemittel, im Reaktor vorgelegt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre wird die berechnete Menge Diisocyanat-Uretdion oder -Uretdion-Gemisch (1) gelöst im Lösemittel, so schnell zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur 100°C nicht übersteigt. Die Umsetzung wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert und ist nach 1 bis 3 Stunden beendet. Anschließend wird auf < 60°C abgekühlt und die berechnete Menge TAD (3) so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur 60°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 bis 2 Stunden weitergerührt. Danach wird das Lösemittel entfernt, das Produkt abgekühlt und gegebenenfalls zerkleinert.

## I.2 Lösemittelfrei

In die Einzugsgehäuse eines Doppelschneckenextruders wurde das Diisocyanat-Uretdion (1) mit einer Temperatur von 60 bis 110°C eingespeist, wobei gleichzeitig die Polyolkomponente (2) – wie oben – mit einer Temperatur von 25 bis 110°C zudosiert wurde. Das Uretdion bzw. die Polyolkomponente enthielt gegebenenfalls die erforderliche Katalysatormenge (0,03 bis 0,5 Gew.-% DBTL, bezogen auf das Endprodukt). Das TAD wird am Ende des Zweiwellenextruders (Zone 8 bis 10) eingespeist.

Der eingesetzte Extruder setzt sich aus zehn Gehäusen zusammen, davon fünf Heizzonen. Die Temperaturen der Heizzonen schwanken in einem weiten Bereich – zwischen 50 und 190 °C – und können einzeln gesteuert werden. Alle Temperaturen sind Soll-Temperaturen, die Regelung in den Gehäusen erfolgt durch elektrische Heizung und pneumatische Kühlung. Das Düsenelement wird mittels Ölthermostat beheizt. Die Drehzahl der Doppelschnecke, aufgebaut mit Förderelementen, liegt zwischen 50 und 380 Upm.

Das Reaktionsprodukt, das von 10 bis 130 kg/h anfällt, wird entweder abgekühlt, anschließend zerkleinert oder formiert und abgesackt oder bereits die Schmelze formiert, abgekühlt und abgesackt.

Die physikalischen und chemischen Kenndaten der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sowie die molaren Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

## II. Herstellung der erfindungsgemäßen reversibel blockierten Verfahrensprodukte

## Allgemeine Herstellungsvorschrift

Das Diisocyanat-Uretidion (1) oder -Uretidion-Gemisch und der Katalysator (0,03 bis 1 Gew.-% DBTL) werden, gelöst in einem Lösemittel, im Reaktor vorgelegt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre wird die berechnete Menge Blockierungsmittel portionsweise so schnell zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur 100°C nicht übersteigt. Die Umsetzung wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert, die Reaktionszeit dieser ersten Stufe beträgt 2 bis 5 Stunden. Anschließend wird dem partiell blockierten Diisocyanat-Uretidion (1) die berechnete Menge Polyol und/oder Kettenverlängerer gemäß DE-OS 195 05 566 (2) so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur 100°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe der OH-Komponente wird so lange gerührt, bis der NCO-Gehalt auf < 1 Gew.-% gesunken ist. Anschließend wird auf < 40°C abgekühlt und die berechnete Menge TAD so zugesetzt, daß die Reaktionstemperatur nicht über 40°C steigt. Nach beendeter TAD-Zugabe wird noch 1 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Danach wird das Lösemittel entfernt, das Produkt abgekühlt und gegebenenfalls zerkleinert.

Selbstverständlich können auch die unter III.1 beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte in reversibel blockierter Form mit eingebautem UV-Stabilisator hergestellt werden. Die physikalischen und chemischen Kenndaten der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sowie die molaren Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## III. Herstellung der erfindungsgemäßen irreversibel blockierten Verfahrensprodukte

## Allgemeine Herstellungsvorschriften

## III.1 Harnstoff- und uretidiongruppenhaltige Verfahrensprodukte

Die eingesetzten Diamine (disekundär, primär/sekundär) sind in den deutschen Patentanmeldungen P 195 46 750.7, P 196 37 377.4, P 196 30 844.5 und P 196 37 375.1 beschrieben.

Zu der acetonischen Lösung des IPDI-UD (1) wird bei Raumtemperatur das Diamin (2) unter intensivem Rühren so zudosiert, daß die Temperatur der Reaktionslösung 40°C nicht übersteigt. Nach Beendigung der Diamin-Zugabe ist die Reaktion praktisch beendet. Anschließend werden die freien NCO-Gruppen des IPDI-UD/Diamin-Additionsprodukts [IPDI-UD : Diamin = (n+1):n] irreversibel mit einem Monoalkohol (auch TAA-ol) oder einem Monoamin (auch TAD) blockiert, und zwar so wie in DE-OS 195 46 750 beschrieben. Nach erfolgter Blockierung wird das Reaktionsprodukt bei < 40°C mit der berechneten Menge TAD so umgesetzt, daß die Temperatur nicht über 40°C steigt. Danach erfolgt die Entfernung des Lösemittels; das Produkt wird abgekühlt und gegebenenfalls zerkleinert.

## III.2 Urethan- und uretidiongruppenhaltige Verfahrensprodukte

## III.2.1 Aus Lösemittel

Das IPDI-UD (1) oder ein Diisocyanat-Uretidion-Gemisch und der Katalysator (0,03 bis 1 Gew.-%) werden, gelöst im Lösemittel, im Reaktor vorgelegt. Unter starkem Rühren und Inertgasatmosphäre wird die berechnete Menge Diol und/oder Kettenverlängerer – beschrieben in den DE-OSS 44 06 445, 44 06 444 und 195 47 878 –, gegebenenfalls im Lösemittel, so schnell zugegeben, daß die Reaktionstemperatur nicht über 100°C steigt. Die Umsetzung wird mittels titrimetrischer NCO-Bestimmung kontrolliert und ist in 1 bis 3 Stunden beendet. Anschließend werden die freien NCO-Gruppen des Uretidion/Polyol-Additionsprodukts (UD/Polyol = (n+1):n) irreversibel mit Monoalkohol oder -amin blockiert. Nach beendeter Blockierungsmittelzugabe wird noch 1 bis 3 Stunden bei 80 bis 100°C die Reaktion zu Ende geführt. Anschließend wird auf < 60°C abgekühlt und die berechnete Menge TAD – wie unter I.1 beschrieben – umgesetzt und gemäß I.1 das Verfahrensprodukt isoliert. Zur Blockierung der freien NCO-Gruppen kann im Sinne der Erfindung vorteilhaft auch TAA-ol bzw. TAD eingesetzt werden.

## III.2.2 Lösemittelfrei

In die Einzugsgehäuse eines Doppelschneckenextruders wurde das aus IPDI hergestellte Uretidion (1) mit einer Temperatur von 60 bis 110°C eingespeist, wobei gleichzeitig das Diol (2), das Diolgemisch oder das Diol-Monoalkoholgemisch mit einer Temperatur von 25 bis 110°C zudosiert wurde. Die OH-Komponente (2) bzw. das Uretidion (1) enthielt gegebenenfalls die erforderliche Katalysatormenge, bezogen auf das Endprodukt. TAD wird am Ende des Doppelschneckenextruders (Zonen 8 bis 10) eingespeist.

Der eingesetzte Extruder setzt sich aus zehn Gehäusen, die über fünf Heizzonen thermisch gesteuert werden, zusammen. Die Temperaturen der Heizzonen werden wie folgt eingestellt: 1. Zone 60 bis 180°C, 2. Zone 60 bis 170°C, 3. Zone 60 bis 150°C, 4. Zone 80 bis 150°C, 5. Zone 70 bis 150°C.

Alle Temperaturen stellen Soll-Temperaturen dar; die Temperatureinstellung in den Knetergehäusen erfolgt durch elektrische Heizung und pneumatische Kühlung. Das Düsenelement wird mittels Ölthermostat beheizt. Die Drehzahl der Doppelschnecke, die auf der Gesamtlänge aus Förder- und Knetelementen aufgebaut ist, beträgt 50 bis 380 Upm.

Das Reaktionsprodukt, das in einer Menge von 10 bis 180 kg/h anfällt, wird entweder abgekühlt, anschließend zerkleinert oder formiert und abgesackt oder aber bereits in der Schmelze formiert, abgekühlt und abgesackt.

Die physikalischen und chemischen Kenndaten der auf diese Weise erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensprodukte sind in der Tabelle 2 dargestellt.

## III.3 Urethan-, harnstoff- und uretdiongruppenhaltige Verfahrensprodukte

Die Herstellung der isocyanatgruppenhaltigen Verfahrensprodukte erfolgt zunächst gemäß III.2. Die freien NCO-Gruppen werden anschließend mit der berechneten Menge TAD oder TAA-ol umgesetzt. Nach der TAD-Zugabe ist die Reaktion praktisch beendet, und das Verfahrensprodukt wird gemäß I.1 isoliert. Wird TAA-ol eingesetzt, muß noch so lange weitergerührt werden, bis der NCO-Gehalt auf < 1 Gew.-% gesunken ist.

Diese erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß die irreversible Blockierung mit dem UV-Stabilisator unter Erhalt der Uretidion-Gruppen erfolgt. Sie sind damit von ökonomischem Vorteil; der Vernetzerverbrauch für die PUR-Lacksysteme wird durch den Einbau des UV-Stabilisators nur geringfügig erhöht.

Die physikalischen und chemischen Kenndaten der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte sowie die molaren Zusammensetzungen sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

## III.4 Harnstoff- und uretdiongruppenhaltige Verfahrensprodukte

Zu der acetonischen Lösung des IPDI-UD (1) wurde in Gegenwart von 0,01 Gew.-% DBTL bei 60°C Wasser portionsweise zudosiert. Nach Beendigung der Wasserzugabe wurde noch so lange weitererhitzt, bis pro Mol eingesetztes Wasser 2 NCO-Äquivalente umgesetzt waren. Danach wurde die berechnete Menge TAD zugegeben; die Reaktion war mit dem Ende der Zugabe praktisch beendet. Anschließend wurde das Verfahrensprodukt gemäß 1. isoliert. Wird zur Blockierung der freien NCO-Gruppen TAA-ol verwendet, muß noch so lange weitergerührt werden, bis der NCO-Gehalt auf die berechnete Menge gesunken ist.

Die physikalischen und chemischen Kenndaten der Verfahrensprodukte sowie deren molare Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. In der Tabelle bedeuten

CL = Capropactam

EHL = 2-Ethylhexanol

DBA = Dibutylamin

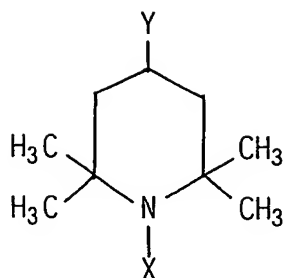


Tabelle 2 - Erfindungsgemäße uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate

Bsp. gemäß	Zusammensetzung (mol)							Physik. und chemische Kenndaten		
	UD	Diol	Triol	Kettenverläng. F=2	Kettenverläng. F=3	Diamin	Block. mittel	TM PN	NCO-Gehalt frei	Schmelzbereich (°C)
1	I IPDI (7)	P-1.5(6)	-	K2E(2)	-	-	-	TAD(1)	0	102 - 105
2	I IPDI (7)	-	-	K2E(8)	-	-	-	TAD(1)	0	82 - 87
3	I IPDI (4,5) DI51 (2,5)	P-1.5(6)	-	K2E(2)	-	-	-	TAD(1)	0	69 - 72
4	I IPDI (5,5) N3400(1,5)	P-1.5(6)	-	K2E(2)	-	-	-	TAD(1)	0	84 - 87
5	I IPDI (7)	P-1.5(6)	-	K2L(2)	-	-	-	TAD(1.5)	0	100 - 102
6	II IPDI (3)	B-1.4(2,5)	TMP(1)	K2L(0,5)	-	-	-	TAD(1)	0	89 - 91
7	I IPDI (3)	E (3)	-	-	K3L1(1)	-	-	TAD(1)	0	70 - 74
8	I IPDI (5)	E (5)	-	-	K3L2(1)	-	-	TAD(1)	0	93 - 97
9	II IPDI (3)	-	TMP(1)	-	-	-	CL(3)	TAD(1)	0	124 - 127
10	III.1 IPDI (8)	-	-	-	-	sek. A(7)	DBA(2)	TAD(1)	0	147 - 155
11	III.2 IPDI (4,5)	B-1.4(3,5)	-	-	-	-	EHL (1,43)	TAD(1)	0	105 - 112
12	III.3 IPDI (5)	B-1.4(4)	-	-	-	-	-	TAD(2)	0	103 - 107
13	III.3 IPDI (7)	B-1.4(6)	-	-	-	-	-	TAD(2)	0	115 - 119
14	III.4 IPDI (2)	H <sub>2</sub> O (1,5)	-	-	-	-	-	TAD(1.0)	0	179 - 186
15	III.4 IPDI (2)	H <sub>2</sub> O (1,5)	-	-	-	-	-	TAD(0,5)	1.8	177 - 184
16	III.2 IPDI (4,5)	B-1.4(3,5)	-	-	-	-	-	TAA-o1(2)	0.4	107 - 115
17	III.1 IPDI (8)	-	-	-	-	sek. A(7)	-	TAA-o1(2)	0	133 - 138

## Patentansprüche

1. Uretdiongruppenhaltige Polyisocyanate mit eingebautem UV-Stabilisator, bestehend aus Polyadditionsverbindungen auf Basis von (1) Diisocyanat-Uretdion oder Diisocyanat-Uretdion-Gemischen, (2) Polyolen und/oder primär/sekundären bzw. disekundären Diaminen, gegebenenfalls partiell oder total irreversibel oder reversibel blockierten NCO-Gruppen und (3) einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat der Formel



in der X für H oder CH<sub>3</sub> und Y für OH, NH<sub>2</sub> oder NH(CH<sub>3</sub>) steht, wobei die Mengen der Reaktanten (1), (2) und (3) so gewählt werden, daß die uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate 1 bis 30 Gew.-% des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivates (3) enthalten.

2. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivate (3) das 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (TAD) und bzw. oder das 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (TAA-ol) enthalten.

3. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 25 Gew.-% des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivates (3) enthalten.

4. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 3 bis 20 Gew.-% des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivates (3) enthalten.

5. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanat-Uretidione (1) aus Hexamethylendiisocyanat-1,6, 2-Methylpentamethylendiisocyanat-1,5 oder 2,2,4(2,4,4)-Trimethylhexamethylendiisocyanat-1,6 und aus Isophorondiisocyanat eingesetzt werden, allein oder in beliebigen Mischungen.

6. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ganz bevorzugt das Diisocyanat-Uretidion (1) aus Isophorondiisocyanat eingesetzt wird.

7. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole (2) die in der PUR-Chemie üblichen Diole und/oder Polyole mit drei oder mehr OH-Gruppen verwendet werden.

8. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kettenverlängerer (2) lineare und/oder verzweigte Hydroxylgruppen tragende Polyester und bzw. oder Polycaprolactone eingesetzt werden.

9. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole und Kettenverlängerer allein oder im Gemisch eingesetzt werden und in weiten Bereichen variiert werden können.

10. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Diamin (2) ein primär/sekundäres oder diskundäres Diamin ist.

11. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die freien NCO-Gruppen der Uretidione mit Wasser so umgesetzt werden, daß (n+1) Mol Uretidion mit n Mol Wasser umgesetzt werden und dabei n = 1 bis 5 bedeutet.

12. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß freie NCO-Gruppen der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmitteln so umgesetzt werden, daß der freie NCO-Gehalt < 3, bevorzugt < 2, insbesondere < 1 Gew.-% beträgt.

13. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben Uretidiongruppen (i) auch Urethan- und/oder Harnstoff- und/oder Biuret- und/oder Isocyanuratgruppen tragen und/oder (ii) OH-terminiert sind und/oder (iii) irreversibel und/oder reversibel blockierte und/oder freie NCO-Gruppen enthalten.

14. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie Molmassen von 1.500 bis 15.000 aufweisen.

15. Uretidiongruppenhaltige Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie Molmassen von 2.000 bis 10.000 aufweisen.

16. Verfahren zur Herstellung von uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanaten mit eingebautem UV-Stabilisator, dadurch gekennzeichnet, daß man (1) ein Diisocyanat-Uretidion mit (2) einem Polyol und/oder einem Diamin und gegebenenfalls (4) einem irreversiblen und/oder reversiblen Blockierungsmittel und (3) einem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat umsetzt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Lösemittel oder lösemittelfrei, diskontinuierlich im Reaktor oder kontinuierlich im Ein- oder Zweiwellenknetzer erfolgen kann.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in zwei Stufen so erfolgt, daß in der 1. Stufe die Umsetzung zum uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanat stattfindet und in der 2. Stufe der Einbau des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivates erfolgt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in der 2. Stufe verwendet wird unter Ausbildung von Biuret- und/oder Harnstoffstrukturen.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin bzw. auch 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zur irreversiblen Blockierung der freien NCO-Gruppen verwendet wird.

21. Verwendung der uretdiongruppenhaltigen Polyisocyanate mit einem eingebauten UV-Stabilisator nach einem

der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie allein oder im Gemisch mit reversibel und/oder irreversibel blockierten linearen und/oder verzweigten Uretidion-Polyadditionsverbindungen, reversibel blockierten Isocyanuraten, Biureten, Allophanaten, Urethanen (linear oder verzweigt), Harnstoffen und Carbodiimiden zur Herstellung von permanent UV-stabilisierten Kunststoffen, bevorzugt PUR-Kunststoffen, insbesondere in PUR-Lacksystemen, hauptsächlich PUR-Pulverlacken, eingesetzt werden.

5

22. Härtbare PUR-Kunststoffmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein uretidiongruppenhaltiges Polyisocyanat nach einem der Ansprüche 1 bis 17 enthalten.

23. Härtbare PUR-Kunststoffmasse nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein PUR-Pulverlack ist.

24. Gehärtete PUR-Kunststoffmasse aus einer härtbaren PUR-Kunststoffmasse nach einem der Ansprüche 21 oder 22.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -